

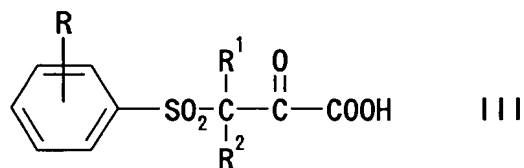
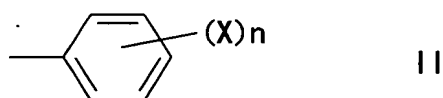
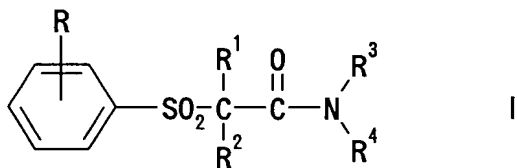
Abstract:

NEW MATERIAL: A compound shown by the formula I [R is lower alkyl; R<sup>1</sup> is lower alkyl, phenyl, propylene oxide, benzyl group whose H on the ring is replaced with Cl, or lower alkoxy carbonyl; R<sup>2</sup> is H, or lower alkyl; R<sup>3</sup> is lower alkyl, group shown by the formula II (X is lower alkyl, or halogen; n is 0W2), or  $\alpha, \alpha$ -dimethylbenzyl; R<sup>4</sup> is H, or lower alkyl].

EXAMPLE: N-( $\alpha, \alpha$ -Dimethylbenzyl)-(4-methylphenylsulfonyl)phenylacetic amide.

USE: A herbicide. Useful for weeds paddy fields such as especially *Echinochloa crus-galli* Beauv. var. *praticola* Ohwi., umbrella plant, etc.

PREPARATION: An arylsulfonyl fatty acid derivative shown by the formula III or its reactive derivative is reacted with an amine derivative shown by the formula IV in a solvent such as benzene, toluene, etc. at room temperature optionally under cooling or heating to give a compound shown by the formula I.



**This Page Blank (uspto)**

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-27955

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月7日

C 07 C 147/06

A 01 N 41/10

C 07 C 147/107

C 07 D 303/46

7188-4H

A-7215-4H

7188-4H

6640-4C

審査請求 有 発明の数 3 (全12頁)

⑮ 発明の名称 アリールスルホニル脂肪酸アミド誘導体、その製造法および除草剤

⑯ 特 願 昭59-147464

⑰ 出 願 昭59(1984)7月18日

⑱ 発 明 者 竹 松 哲 夫 宇都宮市峰町612番地

⑲ 発 明 者 重 川 弘 宜 宇都宮市平松本町822-22

⑳ 発 明 者 浜 田 三 夫 横浜市金沢区東朝比奈2-28-14

㉑ 出 願 人 北興化学工業株式会社 東京都中央区日本橋本石町4丁目2番地

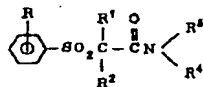
㉒ 代 理 人 弁理士 高木 千嘉 外2名

# 明 細 書

1. 発明の名称 アリールスルホニル脂肪酸アミド誘導体、その製造法および除草剤

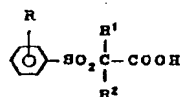
2. 特許請求の範囲

1) 一般式



(式中、R は低級アルキル基を示し、R<sup>1</sup> は低級アルキル基、フェニル基、プロピレンオキシド基、環上水素原子が塩素原子で置換されたベンジル基、または低級アルコキシカルボニル基を示し、R<sup>2</sup> は水素原子または低級アルキル基を示し、R<sup>3</sup> は低級アルキル基、式  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OR}$  (式中、R は低級アルキル基またはハロゲン原子を示し、そしてRは0、1または2の整数を示す)の基、またはα,α-ジメチルベンジル基を示し、そしてR<sup>4</sup>は水素原子または低級アルキル基を示す。)で示されるアリールスルホニル脂肪酸アミド誘導体。

2) 一般式

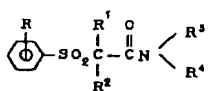


(式中R、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は後述の意義を有する)のアリールスルホニル脂肪酸誘導体あるいはその反応性誘導体を一般式



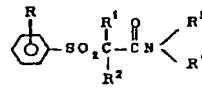
(式中R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は後述の意義を有する)のアミン誘導体と反応させることを特徴とする、一般式

**This Page Blank (uspiv)**



(式中、Rは低級アルキル基を示し、R<sup>1</sup>は低級アルキル基、フェニル基、プロピレンオキシド基、環上水素原子が塩素原子で置換されたベンジル基、または低級アルコキシカルボニル基を示し、R<sup>2</sup>は水素原子または低級アルキル基を示し、R<sup>3</sup>は低級アルキル基、式  $\text{--}\langle\bigcirc\rangle^{(X)}_n$  (式中、Xは低級アルキル基またはハロゲン原子を示し、そしてnは0、1または2の整数を示す)の基、または $\alpha,\alpha$ -ジメチルベンジル基を示し、そしてR<sup>4</sup>は水素原子または低級アルキル基を示す。)で示されるアリアルスルホニル脂肪酸アミド誘導体の製造方法。

### 3) 一般式



(式中、Rは低級アルキル基を示し、R<sup>1</sup>は低級アルキル基、フェニル基、プロピレンオキシド基、環上水素原子が塩素原子で置換されたベンジル基、または低級アルコキシカルボニル基を示し、R<sup>2</sup>は水素原子または低級アルキル基を示し、R<sup>3</sup>は低級アルキル基、式  $\text{--}\langle\bigcirc\rangle^{(X)}_n$  (式中、Xは低級アルキル基またはハロゲン原子を示し、そしてnは0、1または2の整数を示す)の基、または $\alpha,\alpha$ -ジメチルベンジル基を示し、そしてR<sup>4</sup>は水素原子または低級アルキル基を示す。)で示されるアリアルスルホニル脂肪酸アミド誘導体を有効成分としてなることを特徴とする除草剤。

### 5 発明の詳細な説明

#### (1) 発明の目的

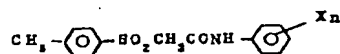
#### 産業上の利用分野

本発明は新規なアリアルスルホニル脂肪酸アミド誘導体、その製造方法および該誘導体を有効成分として含有する除草剤に関する。したがって本発明は有機化学工業および農園芸業の分野で有効に利用できる。

#### 従来の技術

本発明のアリアルスルホニル脂肪酸アミド誘導体と近似の化合物としては、次のものが知られている。

- ① 「Chem. Abstr.」第72巻第79026f頁  
(特公昭46-7104号公報相当)

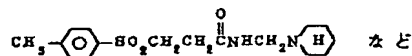


XはCl、Br、CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、パラクロフェノキシ基を示し且つn=1~3である。

これら化合物は殺菌性を示すイソチアゾリン

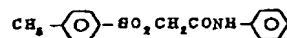
誘導体の原料として利用されているが除草作用については記載されていない。

- ② 「Chem. Abstr.」第88巻第120723D頁



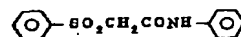
殺菌作用 (germicide) については報告されているが、除草作用についての記載はない。

- ③ 「Chem. Abstr.」第92巻第67697a頁



カラー写真の原料を製造するための中間体として記載されているが、除草作用については記載されていない。

- ④ 「Chem. Abstr.」第86巻第139577m頁



ニトロステレンと反応させて付加反応物を

**This Page Blank (uspto)**

得るための原料として記載されているが除草作用については記載がない。

- ③ 「Chem. Abstr.」第82巻第16438c頁



式中Xは4-Cl、4-OCH<sub>3</sub>、4-NO<sub>2</sub>、または4-CH<sub>3</sub>を示す。各種ゾアゾニウム塩と反応させるための原料として記載されているのみで除草作用については記載されていない。

- ④ 「Chem. Abstr.」第41巻第3902d～3915c頁



植物生長調節作用を示すことが記載されている。

- ⑤ 「Chem. Abstr.」第68巻第34536f頁



式中XはH、CH<sub>3</sub>、Cl、Br、NO<sub>2</sub>(o-、m-、p-)またはOCH<sub>3</sub>を示す。Xおよび環上水素原子のNMRデータが記載されているが除草作用については記載がない。

- ⑥ 「Chem. Abstr.」第71巻第101493j頁



除草作用および植物生長調節作用を示す旨の記載がある。

#### 発明が解決しようとする問題点

従来のフリースルホン脂肪酸アミド誘導体(前記「Chem. Abstr.」に記載の化合物)は除草剤としての作用性がほとんどない。本発明は従来のこれら誘導体に代わる新規で除草剤とし

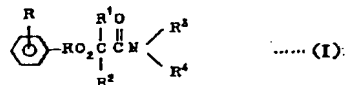
ての実用性の高いフリースルホン脂肪酸アミド誘導体、その製造法ならびに除草剤を提供するものである。

#### (2) 発明の構成

##### 問題点を解決するための手段

本発明者らは、新規なフリースルホン脂肪酸アミド誘導体を多数合成し、鋭意研究した。その結果、一般式(I)で表わされる一連の化合物群が除草剤として有用であることを見出した。

##### 一般式



式中、Rは低級アルキル基を示し、R<sup>1</sup>は低級アルキル基、フェニル基、プロピレンオキシド基、環上水素原子が塩素原子で置換されたベンゼン基、または低級アルコキシカルボニル基を示し、R<sup>2</sup>は水素原子または低級アルキル基を示し、

R<sup>2</sup>は低級アルキル基、式 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{X})_n$ (式中、Xは低級アルキル基またはハロゲン原子を示し、そしてnは0、1または2の整数を示す)の基、またはα,α-ジメチルベンジル基を示し、そしてR<sup>3</sup>は水素原子または低級アルキル基を示す。

##### 作用

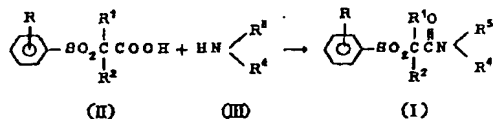
前記一般式(I)の化合物は、水稻には薬害を与えることなく、ノビエ、タマガヤツリ、コナヤ、ヤカシグサなどの水田の一年生雑草ならびに近年問題となつている多年生雑草のミズガヤツリ、ウリカワ、マツバ、クロダワイなどに対して強い除草作用を示す。またメヒシバ、ハコメ、タテ、イヌビユ、コゴメガヤツリ、スベリヒユ、ノボロヤク、シロサ、ハマダマ、ヒルガオ、ツメクサ、ヤエムグラ、スズメノテツボウ、スズメノカタビラ、ナズナ、エノコログサなどにも有効である。したがって特に水稻用除草剤として

**This Page Blank (uspto)**



有効であるほか畑作用除草剤その他の耕地および非農耕地用除草剤としても有用であり、土壌処理または茎葉処理によりこれらの効果を発現させうる。また一般式(I)の化合物は人畜や魚介類に毒性がなくまた悪臭もないので安全に使用できる。

次に、本発明の一般式(I)の化合物の製造方法を具体的に示す。この製造方法は次の反応式により示される。



式中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は前記と同じ意義を有する。

本発明化合物を製造するには、まず一般式(II)で示されるアミン誘導体を適当な反応溶媒、た

例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、アセトン、メチルアルコールなどに溶解し、これに一般式(II)で示されるアールスルホニル脂肪酸あるいはその反応性誘導体の当量をそのままあるいは上記の有機溶媒に溶解して加え、そして室温あるいは必要に応じて冷却または加熱しながら反応させる。反応時間は1～5時間がよい。アールスルホニル脂肪酸の反応性誘導体としては酸無水物、酸塩化物、酸臭化物、カルボン酸エステル類があり、これらはアールスルホニル脂肪酸から既知の方法を適用して容易に取得できる。また一般式(II)のアミン誘導体と一般式(II)のアールスルホニル脂肪酸あるいはその反応性誘導体を反応させるに際しては、適当な反応助剤たとえば塩化チオニル、三塩化りん、五塩化りん、オキシ塩化リ

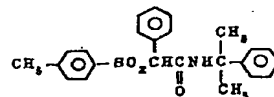
ン、ジシクロヘキシルカルバジイミド、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N,N-ジエチルアニリン、水酸化ナトリウム、ナトリウムメチラート、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどを使用できる。これらの反応助剤はアールスルホニル脂肪酸またはその反応性誘導体の種類によつて適宜選択して使用するのがよい。

反応後は、反応生成物をろ過するかあるいは水洗することによつて反応助剤を除去し、そして使用した有機溶媒を留去すれば一般式(I)で示されるアールスルホニル脂肪酸アミド誘導体が純度よくしかも高収率で得られる。これらの化合物はさらにアセトン、メチルアルコール、ベンゼン、トルエン、クロロホルムなどで再結晶するとさらに純化できる。

次に実施例を示すが本発明は次の実施例に開

示の方法のみに限定されることはない。

#### 実施例 1



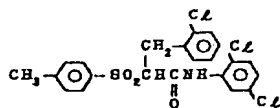
#### (化合物番号4)の製造

α,α-ジメチルベンゾイルアミン 1.35g (10ミリモル)およびジメチルアニリン 1.22g (10ミリモル)を四頸丸底フラスコに入れそしてベンゼン 20mlを加える。氷水浴で内温を5～10℃に保ち、かきまぜながら2-(4-メチルフェニル)スルホニル)フェニル酢酸クロリド 3.08g (10ミリモル)をベンゼン 5mlに溶解した溶液を10分間かけて滴下したのち30分間加熱撹拌する。その後室温にもどし、ベンゼン 30mlおよび水 50mlを加えそしてかきまぜて分液漏斗に移し入れる。分液して水層を除去し

**This Page Blank (uspto)**

たベンゼン層を5%塩酸水溶液、5%炭酸ソーダ水溶液そして水の順に洗浄し、芒硝2gを加えそしてふりまぜて乾燥し濾過する。濾液のベンゼンを留去すればN-( $\alpha,\alpha$ -ジメチルベンジル)-(4-メチルフエニルスルホニル)フェニル酢酸アミドの白色結晶3.9g(収率96%)が得られ、融点は142.5~144.5℃を示した。

## 実施例 2



(化合物番号7)の製造

2,5-ジクロロアニリン1.62g(10ミリモル)およびトリエチルアミン1.1g(10.9ミリモル)を四頸丸底フラスコに入れそして酢酸エチル20mlを加える。氷水浴で5~10℃に内温を保ち、

かきまぜながら2-(4-メチルフエニルスルホニル)-3-(2-クロロフェニル)プロピオン酸クロリド3.57g(10ミリモル)を酢酸エチル5mlに溶解した溶液を10分間かけて滴下したのち30分間80℃に加熱する。次いで室温にもどし、水50mlおよび酢酸エチル50mlを加え、かきまぜて分液漏斗に移し入れそして分液して水層を除去する。酢酸エチル層を5%塩酸水溶液、5%炭酸ソーダ水溶液そして水の順で洗浄し、芒硝4gを加えそしてふりまぜて乾燥し濾過する。濾液の酢酸エチルを留去すればN-(2,5-ジクロロフェニル)-2-(4-メチルフエニルスルホニル)-3-(2-クロロフェニル)プロピオン酸アミドの白色結晶4.7g(収率97%)が得られ、融点は171~172.5℃を示した。

本発明方法により製造された化合物例を第1表に示す。

第 1 表

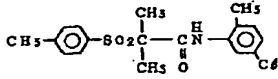
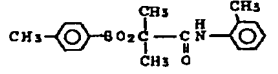
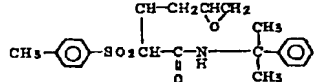
化合物 番号	構 造 式	融 点 (°C)	元 素 分 析 値 ( 上段: 計算値, 下段: 実測値 )						
			C %	H %	Cl %	N %	O %	S %	F %
1		144~145	63.07	4.54	8.87	3.50	12.00	8.02	
			63.05	4.58	8.85	3.51	11.97	8.04	
2		143~144.5	63.07	4.54	8.87	3.50	12.00	8.02	
			63.08	4.52	8.88	3.52	11.99	8.01	
3		143~144	63.84	4.87	8.57	3.38	11.60	7.75	
			63.86	4.86	8.54	3.39	11.58	7.77	
4		142.5~144.5	70.73	6.18		3.44	11.78	7.87	
			70.72	6.16		3.47	11.77	7.88	
5		147~149.5	58.93	4.27	15.82	3.12	10.71	7.15	
			58.95	4.24	15.83	3.14	10.70	7.13	

**This Page Blank (uspto)**

化合物 No.	構造式	融 点 (°C)	元 素 分 析 値 ( 上段:計算値, 下段:実測値 )						
			C %	H %	Cl %	N %	O %	S %	F %
6		157~157.5	58.93	4.27	15.82	3.12	10.71	7.15	
			58.91	4.28	15.84	3.13	10.70	7.14	
7		171~172.5	54.73	3.76	22.03	2.90	9.94	6.64	
			54.76	3.74	22.01	2.92	9.89	6.68	
8		155.5~157	59.74	4.58	15.34	3.03	10.58	6.93	
			59.75	4.59	15.31	3.01	10.42	6.92	
9		140.5~142.5	57.52	3.97	7.36	2.91	9.96	6.65	11.83
			57.34	3.99	7.33	2.90	9.95	6.64	11.85
10		145~146.5	65.85	5.75	7.78	3.07	10.53	7.03	
			65.88	5.73	7.77	3.08	10.53	7.01	

化合物 No.	構造式	融 点 (°C)	元 素 分 析 値 ( 上段:計算値, 下段:実測値 )						
			C %	H %	Cl %	N %	O %	S %	F %
11		115~116.5	53.66	6.11		4.47	25.53	10.23	
			53.68	6.12		4.43	25.52	10.25	
12		74 ~ 77	56.28	6.79		4.10	23.43	9.39	
			56.26	6.78		4.09	23.45	9.42	
13		76 ~ 77	58.03	5.16	10.08	3.98	13.64	9.11	
			58.05	5.13	10.07	3.96	13.67	9.12	
14		80 ~ 82	58.03	5.16	10.08	3.98	13.64	9.11	
			58.02	5.18	10.06	3.96	13.65	9.13	
15		145~146	52.86	4.44	18.36	3.63	12.43	8.30	
			52.87	4.46	18.34	3.62	12.42	8.29	
16		126~126.5	66.06	6.71		4.05	13.89	9.28	
			66.04	6.74		4.06	13.86	9.30	

**This Page Blank (uspto)**

化合物 No.	構 造 式	融 点 (°C)	元 素 分 析 値 ( 上段：計算値, 下段：実測値 )						
			C %	H %	C# %	N %	O %	S %	H %
17		134~135	59.09	5.51	9.70	3.83	13.12	8.76	
			59.06	5.53	9.72	3.80	13.12	8.77	
18		73~74	45.23	6.39		4.23	14.48	9.67	
			45.23	6.37		4.26	14.46	9.67	
19		114~119	65.09	6.51		3.61	16.52	8.27	
			65.08	6.54		3.60	16.54	8.24	

本発明の化合物を除草剤として実際に使用するに際しては、本発明の化合物をそのままの形で作物栽培地の土壌または茎葉などに散布してもよいが、本発明の化合物の除草作用を十分に発揮させるには本発明の化合物と適当な担体と補助剤例えば界面活性剤、結合剤、安定剤などを配合して常法によつて水和剤、乳剤、水懸液剤、油懸濁剤、粉剤、微粒剤、粗粉剤などの製剤形態にして使用するのが好ましい。

前記において担体としては農園芸用薬剤に常用されるものであるならば固体または液体のいずれでも使用でき、特定のものに限定されるものではない。たとえば固体担体としては鉱物質粉末（カオリン、ベントナイト、クレイ、モンモリロナイト、タルク、珪藻土、蛭石、パーミキュライト、石こう、炭酸カルシウム、りん灰石、ホワイトカーボン、消石灰、珪砂、硬安、

尿素など）、植物質粉末（大豆粉、小麦粉、木粉、タバコ粉、でんぷん、結晶セルロースなど）、高分子化合物（石油樹脂、ポリ塩化ビニル、ケトン樹脂、マンマルガムなど）、アルミナ、けい酸塩、糖重合体、高分散性けい酸、ワックス類などが挙げられる。また液体担体としては水、アルコール類（メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、ベンジルアルコールなど）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロルベンゼン、クメン、メチルナフタレンなど）、ハロゲン化炭化水素類（クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、クロルエチレン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタンなど）、エーテル類（エチルエーテル、エチレンオキシド、ジオキサン、テ

**This Page Blank (uspto)**



トラヒドロフランなど)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなど)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレンジリコールアセテート、酢酸アミルなど)、炭アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)、ニトリル類(アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリルなど)、スルホキシド類(ジメチルスルホキシドなど)、アルコールエーテル類(エチレンジリコールモノメチルエーテル、エチレンジリコールモノエチルエーテルなど)、脂肪族または脂環式炭化水素類(ローヘキサン、シクロヘキサン)、工業用ガソリン(石油エーテル、ソルベントナフサなど)、石油留分(パラフィン類、灯油、軽油など)が挙げられる。

また乳剤、水和剤、フロアブル剤などの製剤

に際して乳化、分散、可溶化、促進、発泡、潤滑、拡張などの目的で界面活性剤(または乳化剤)が使用される。このような界面活性剤としては非イオン型(ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステルなど)、陰イオン型(アルキルベンゼンスルホネート、アルキルスルホサクシネート、アルキルサルファエート、ポリオキシエチレンアルキルサルファエート、アリアルスルホネートなど)、陽イオン型[アルキルアミン類(ラウリルアミン、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリドなど)、ポリオキシエチレンアルキルアミン類]、両性型[カルボン酸(ベタイン型)、硫酸エステル塩など]が挙げられるが、もちろんこれら

の例示のみに限定されるものではない。またこれらのほかにポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ポリビニルアセテート、ゼラチン、カゼイン、アルギン酸ソーダ、トラガカントゴムなどの各種補助剤を使用することができる。

また、本発明の化合物は除草効力の向上を意図したり、あるいは相乗的除草効果を期待するために他の除草剤と混用して使用することができる。このような例としては例えば、フェノキシ系除草剤(2,4-ジクロロフェノキシ酢酸、2-メチル-4-クロロフェノキシ酢酸およびこれらのエステル類、チオエステル類、塩類、2-[4-(5-トリフルオロメチル-2-ピリジルオキシ)フェノキシプロピオン酸ロ-ブチル])、ジフェニルエーテル系除草剤(2,4-ジクロロフェニル-4'-ニトロフェニルエーテル、2,4,6-

-トリクロロフェニル-4'-ニトロフェニルエーテル、2-クロロ-4-トリフルオロメチル-3'-エトキシ-4'-ニトロフェニルエーテル、2,4-ジクロロフェニル-4'-ニトロ-3'-メトキシフェニルエーテル、2,4-ジクロロフェニル-3'-メトキシカルボニル-4'-ニトロフェニルエーテルなど)、トリアジン系除草剤(2-クロロ-4,6-ビスエチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2-クロロ-4-エチルアミノ-6-イソプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン、2-メチルチオ-4,6-ビスエチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2-メチルチオ-4,6-ビスイソプロピルアミノ-1,3,5-トリアジンなど)、尿素系除草剤[3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1-メトキシ-1-メチル尿素、1-(2,2-ジメチルベンジル)-3-P-トリ

**This Page Blank (uspto)**

ル尿素}。カーバメート系除草剤〔イソプロピル-N-(3-クロロフェニル)カーバメート、メチル-N-(3,4-ジクロロフェニル)-カーバメート〕、チオールカーバメート系除草剤〔6-(4-クロロベンジル)N,N-ジエチルチオールカーバメート、8-エチル-N,N-ヘキサメチレンチオールカーバメート〕、酸アニリド系除草剤〔3,4-ジクロロプロピオンアニリド、N-メトキシメチル-2,6-ジエチル- $\alpha$ -クロロアセトアニリド、2-クロロ-2,6'-ジエチル-N-プトキシメチル)-アセトアニリド、2-クロロ-2,6-ジエチル-N-( $\alpha$ -プロボキシエチル)-アセトアニリド、N-クロロアセチル-N-(2,6-ジエチルフェニル)グリシンエチルエステル、ウラシル系除草剤〔5-プロム-3-第2級フタル-6-メチルウラシル、3-シクロヘキシル-5,6-トリメチレン

ウラシルなど〕、ビリジニウム塩系除草剤〔1,1'-ジメチル-4,4'-ビスビリジニウムクロリドなど〕、りん系除草剤〔N-(ホスホノメチル)グリシン、O-エチル-O-(2-ニトロ-5-メチルフェニル-N-第2級フタルホスホアミドチオエート、8-(2-メチル-1-ビペリジルカルボニルメチル)-O,O-ジ-n-プロピルジチオホスフエート、8'-(2-メチル-1-ビペリジルカルボニルメチル)-O,O-ジフェニルジチオホスフエート、アンモニウム-(3-アミノ-カルボキシプロピル)-メチルホスフィンエート、2-アミノ-4-メチルホスフィンフタルアラニルアラニン、トルイジン系除草剤〔 $\alpha$ , $\alpha$ -トリフルオロ-2,6-ジニトロ-N,N-ジプロピル-p-トルイジンなど〕、その他〔5-第3級フタル-3-(2,4-ジクロロ-5-イソプロボキシフェニル)-1,3,4-オキサ

ジアゾリン-2-オン、3-イソプロピル-1H-2,1,3-ベンゾチアゾジアジン-(4)-3H-オン-2,2-ジオキシド、 $\alpha$ -( $\beta$ -ナフトキシ)-プロピオンアニリド、4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチルピラゾール-5-イル-p-トルエンスルホネート、2-〔(4,6-ジメトキシビリミジン-2-イル)アミノカルボニルアミノスルホニルメチル〕安息香酸メチルエステル〕などが挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

また、本発明の化合物は必要に応じて殺虫剤、殺線虫剤、殺菌剤、水面施用殺虫殺菌剤、土壌施用殺菌殺虫剤、植物生長調節剤または肥料などと混合して使用することもできる。

一般式(I)の本発明化合物の施用量は、使用すべき特定化合物の種類、除草すべき雑草の種類等に応じて変化するが、一般的には10アール

当りに0.02kg~2kgの範囲にあるのがよい。

次に本発明除草剤の実施例を示すが、有効成分、担体および補助剤の配合割合ならびにこれらの種類については、以下の例示のみに限定されるものではない。なお実施例中で部とはすべて重量部を示す。

#### 実施例 3 水和剤

化合物6の30部、リゲニンスルホン酸カルシウム塩の2部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ塩の3部および珪藻土の65部をよく粉砕混合して水和剤を得る。

#### 実施例 4 粒剤

化合物6の7部、ホワイトカーボンの2部、リゲニンスルホン酸カルシウム塩の5部およびクレーの88部をよく粉砕混合し、水を加えてよく混練した後造粒乾燥して粒剤を得る。

#### 実施例 5 粒剤

**This Page Blank (uspto)**

クレーの60部、メントナイトの3.5部およびリグニンスルホン酸カルシウム塩の5部を粉碎混合し、水を加えて混練後造粒乾燥し、活性成分を含まない粒状物をつくる。この粒状物95部に化合物610の5部を含浸させて粒剤を得る。

#### 実施例 6 粒剤

300~850ミクロンに篩別したメントナイトの96部に化合物13の4部を含浸させて粒剤を得る。

#### 実施例 7 粉剤

化合物6の3部、クレーの36部、タルクの60部およびイソプロピルホスフェートの1部を加え、回転数12000rpmのアトマイザーで粉碎混合して粉剤を得る。

#### 実施例 8 乳剤

化合物614の30部、キシレンの60部お

よびソルポールSM100(非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物、東邦化学工業株式会社製品)の10部を混合溶解して乳剤を得る。

#### (3) 発明の効果

次に本発明化合物の除草効果を試験例で示す。

#### 試験例 1 湛水土壌処理除草試験

1/15,500アールの磁製ポットに水田土壌をつめ、その表層部にノビエ、ホタルイ、タマガヤツリ、コナヤ、キカシグサの種子を均一に播種し、2cmの深さに湛水した後、2葉期の水稻苗(品種:日本晴)を2本移植した。1日後に、実施例3に記述して得た水和剤の希釈液を所定量水面に均一に滴下して処理した。その後、ポットを温室内に保管して適時散水した。薬液処理20日後に、次の基準で除草効果および水稻の被害程度を調査した。本試験例は、1薬量3

ポット制で行い、その平均値を求めた。その結果は第2表のとおりである。

#### 除草効果

- 5: 除草率95%以上~完全枯死
- 4: 除草率80%以上~95%未満
- 3: 除草率50%以上~80%未満
- 2: 除草率30%以上~50%未満
- 1: 除草率10%以上~30%未満
- 0: 除草率10%未満

#### 被害程度

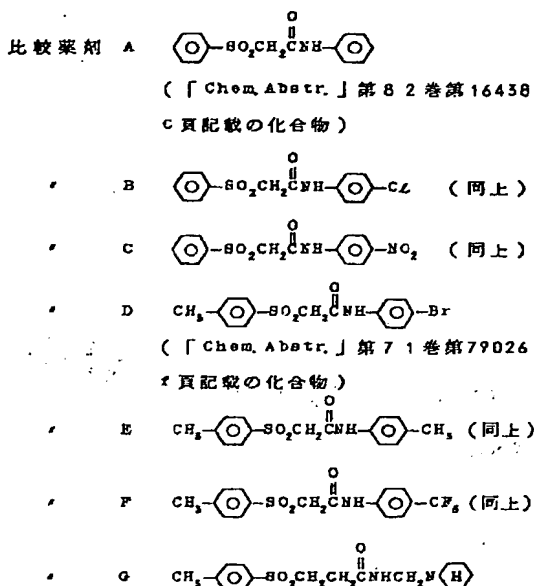
- : 無害 ±: 微害(葉先枯)
- +: 中害(葉枯)
- ++: 強害(生育抑制)
- +++: 甚害(枯死)

**This Page Blank (uspto)**


表 2  
試験結果

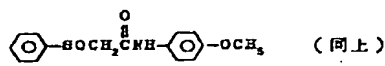
化合物 名	有効成分 濃度 g/a	水層 濃度	ノヒエ	アフリ	ホタルイ	コナギ	ヤカリ
1	50	—	54	55	43	55	43
3	25	—	53	44	32	54	54
4	50	—	53	55	32	53	54
7	25	—	53	44	32	53	53
10	50	—	42	44	33	52	32
11	50	—	53	44	32	53	54
13	25	—	22	54	42	43	54
16	50	—	42	55	31	44	44
19	50	—	22	54	43	43	43
比較薬剤 A	50	—	00	32	10	10	10
比較薬剤 B	50	—	20	21	00	20	31
比較薬剤 C	50	—	10	22	00	10	21
比較薬剤 D	50	—	20	20	10	32	32
比較薬剤 E	50	—	10	21	20	21	21
比較薬剤 F	50	—	00	32	10	10	20
比較薬剤 G	50	—	10	21	00	10	10
比較薬剤 H	50	—	21	22	10	31	32
比較薬剤 I	50	—	21	32	10	32	32
比較薬剤 J	50	—	10	21	00	21	21
比較薬剤 K	50	—	20	22	00	21	21
比較薬剤 L	50	—	10	21	00	21	21
比較薬剤 M	50	—	10	21	00	21	21
無処理区	—	—	00	00	00	00	00

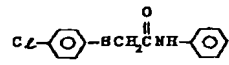
比較薬剤は次の化学構造を有し、本発明の化合物と同様に製剤化して供試した。

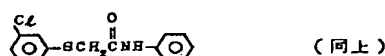


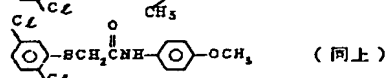
(「Chem. Abstr.」第88巻第120723  
 b頁記載の化合物)

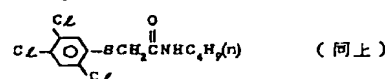
比較薬剤 H   
 (「Chem. Abstr.」第68巻第34536  
 y頁記載の化合物)

・ I  (同上)

・ J   
 (「Chem. Abstr.」第41巻第3902~  
 39130頁記載の化合物)

・ K  (同上)

・ L  (同上)

・ M  (同上)

**This Page Blank (uspto)**



特開昭61- 27955(12)

手 続 補 正 書

昭和60年 5月20日

特許庁長官 志 賀 宇 殿

比較薬剤 N Clc1ccc(NC(=O)Cc2ccccc2)cc1  
 (「Chem. Abstr.」第71巻第  
 101493J頁記載の化合物)

特許出願人 北興化学工業株式会社

代 理 人 弁理士 山 下

1. 事件の表示

昭和59年特許願第147464号

2. 発明の名称

アリールスルホニル脂肪酸アミド誘導体、  
 その製造法および除草剤

3. 補正をする者

方 式  
 審 査

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区日本橋本石町4丁目2番地

名 称 北興化学工業株式会社

4. 代 理 人

住所 東京都千代田区麹町3丁目2番地(相互第一ビル)

電話 (261) 2022

氏名 (9173) 高 木 千



(外2名)

5. 補正命令の日付 (自発)

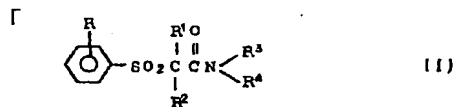
6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

特許庁  
 60. 5. 20

7. 補正の内容

第9頁第11行の式(I)を次のとおり補正しま  
 す。



以 上

**This Page Blank (uspto)**

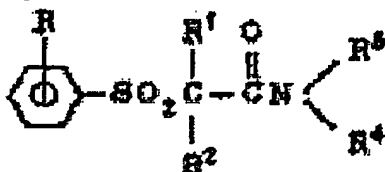
## SPECIFICATION

## 1. Title of the Invention

Arylsulfonylaliphatic acid amide derivative,  
process of producing the same and herbicide

## 2. Scope of Claims for a Patent

1) An arylsulfonylaliphatic acid amide derivative  
represented by the general formula:



wherein R represents a lower alkyl group; R<sup>1</sup> represents a lower alkyl group, a phenyl group, a propyleneoxide group, a benzyl group in which a hydrogen atom on the nucleus is substituted with a chlorine atom or a lower alkoxy carbonyl group; R<sup>2</sup> represents a hydrogen atom or a lower alkyl group; R<sup>3</sup> represents a lower alkyl group, a group of the formula:



(wherein X represents a lower alkyl group or a halogen atom, and n represents an integer of 0, 1 or 2), or an α,α-dimethylbenzyl group; and R<sup>4</sup> represents a hydrogen atom or a lower alkyl group.

2) A process of producing an arylsulfonylaliphatic acid amide derivative represented by the general formula:

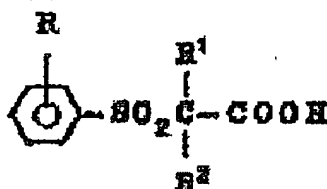


wherein R represents a lower alkyl group; R<sup>1</sup> represents a lower alkyl group, a phenyl group, a propyleneoxide group, a benzyl group in which a hydrogen atom on the nucleus is substituted with a chlorine atom or a lower alkoxy carbonyl group; R<sup>2</sup> represents a hydrogen atom or a lower alkyl group; R<sup>3</sup> represents a lower alkyl group, a group of the formula:



(wherein X represents a lower alkyl group or a halogen atom, and n represents an integer of 0, 1 or 2), or an

$\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl group; and  $R^4$  represents a hydrogen atom or a lower alkyl group, wherein an arylsulfonylaliphatic acid amide represented by the general formula:

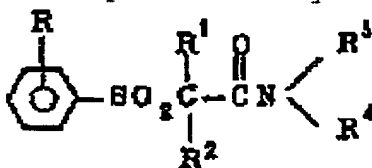


(wherein R,  $R^1$  and  $R^2$  have the definition described later), or its reactive derivative is reacted with an amine derivative having the general formula:



(wherein  $R^3$  and  $R^4$  have the definition described later).

3) A herbicide comprising an arylsulfonylaliphatic acid amide derivative represented by the general formula:



wherein R represents a lower alkyl group;  $R^1$  represents a lower alkyl group, a phenyl group, a propyleneoxide group, a benzyl group in which a hydrogen atom on the nucleus is substituted with a chlorine atom or a lower alkoxy carbonyl group;  $R^2$  represents a hydrogen atom or a lower alkyl group;  $R^3$  represents a lower alkyl group, a group of the formula:



(wherein X represents a lower alkyl group or a halogen atom, and n represents an integer of 0, 1 or 2), or an  $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl group; and  $R^4$  represents a hydrogen atom or a lower alkyl group, as an effective component.

### 3. Detailed Description of the Invention

#### (1) Object of the Invention

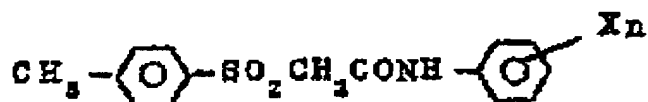
#### Technical Field of the Invention

The present invention relates to an arylsulfonylaliphatic acid amide derivative, a process of producing the same and a herbicide containing the derivative as an effective component. Accordingly, the present invention can be effectively applied to fields of

organic chemical industry and agricultural business.  
Prior Art

Following compounds are known as analogous compounds with the arylsulfonylaliphatic acid amide derivative of the present invention.

(1) "Chem. Abstr." Vol. 72, page 79026f (equivalent to JP-B-46-7104).



X is Cl, Br, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, or a p-chlorophenoxy group, and n is 1 to 3. These compounds are applied for the raw material of an isothiazoline derivative which exhibits disinfection, but herbicidal action is not described.

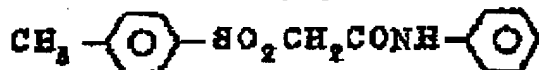
(2) "Chem. Abstr." Vol. 88, page 120723b



and the like.

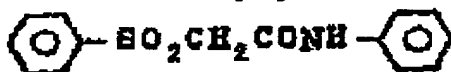
Germicidal action is reported but herbicidal action is not described.

(3) "Chem. Abstr." Vol. 92, page 67697a.



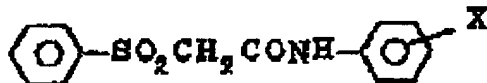
An intermediate for producing the raw material of a color photograph is described but herbicidal action is not described.

(4) "Chem. Abstr." Vol. 86, page 139577m.



The compound is described as a raw material for obtaining an addition reaction product by reacting with nitrostyrene, but herbicidal action is not described.

(5) "Chem. Abstr." Vol. 82, page 16438c.



Wherein X indicates 4-Cl, 4-OCH<sub>3</sub>, 4-NO<sub>2</sub>, or 4-CH<sub>3</sub>. The compound is described only as a raw material for reacting with various diazonium salts, but herbicidal action is not described.

(6) "Chem. Abstr." Vol. 41, pages 39021-3915c

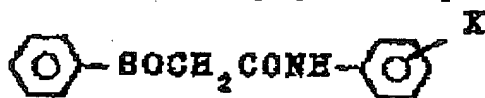


and the like

It is described that an action of controlling the

growth of a plant is revealed.

(7) "Chem. Abstr." Vol. 68, page 34536y.



Wherein X indicates H, Cl, CH<sub>3</sub>, Br, NO<sub>2</sub> (o-, m-, p-) or OCH<sub>3</sub>. X and NMR data of a hydrogen atom on the nucleus are described, but herbicidal action is not described.

(8) "Chem. Abstr." Vol. 71, page 101493s.



It is described that herbicidal action and an action of controlling the growth of a plant are revealed. Problems to be Solved by the Invention

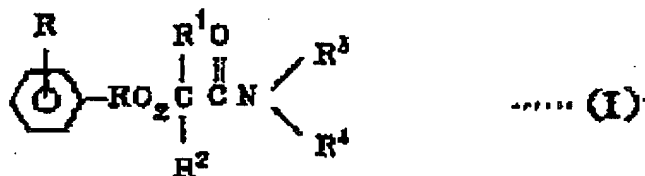
Conventional arylsulfonylaliphatic acid amide derivatives (compounds described in the above-mentioned "Chem. Abstr.") hardly have action as a herbicide. The present invention provides a novel arylsulfonylaliphatic acid amide derivative having high practicality as a herbicide in place of these conventional derivatives, a process of producing the same and a herbicide.

(2) Constitution of the Invention

Means for Solving the Problems

The present inventors have synthesized and intensively studied many novel arylsulfonylaliphatic acid amide derivatives. As a result, they have found that a series of compounds represented by the general formula (I) are useful as a herbicide:

General formula (I)



wherein R represents a lower alkyl group; R<sup>1</sup> represents a lower alkyl group, a phenyl group, a propyleneoxide group, a benzyl group in which a hydrogen atom on the nucleus is substituted with a chlorine atom or a lower alkoxy carbonyl group; R<sup>2</sup> represents a hydrogen atom or a lower alkyl group; R<sup>3</sup> represents a lower alkyl group or a group represented by the formula:



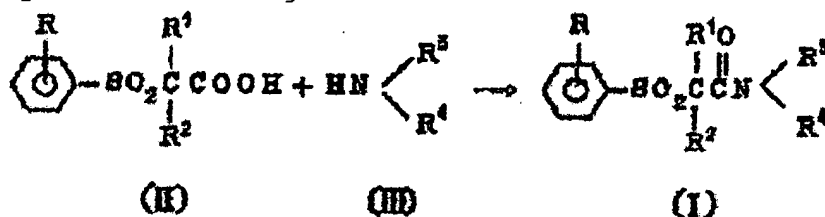
(X represents a lower alkyl group or a halogen atom, and

n represents an integer of 0, 1 or 2) or an  $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl group; and  $R^4$  represents a hydrogen atom or a lower alkyl group.

#### Action

The compound represented by the above-mentioned general formula (I) does not provide chemical hazard to paddy rice, and exhibits strong herbicidal action to annual weeds of a paddy field such as *Echinochloa crus-galli*, *Cyperus difformis*, *Monochoria vaginalis*, *Rotala indica*, and the like, and perennial weeds such as *Cyperus serotinus*, *Sagittaria pygmaea*, *Eleocharis*, *Sagittaria trifolia* and the like. Further, it is effective for Crabgrass, Chickweed, Knotweed, *Echinochloa crus-galli*, *Cyperus iria*, *Portulaca oleracea*, *Senecio vulgaris*, *Chenopodium album*, *Cyperus rotundus*, *Calystegia*, *Manthaarvensis*, *Galium aparine*, *Alopecurus aequalis*, *Poa annua*, *Arabidopsis*, *Sataria viridis*, and the like. Accordingly, the compound is particularly effective for a herbicide for paddy rice, and additionally also effective for a herbicide for a farm, and effective for a herbicide for other arable lands and a non-farmland. It can express these effects by soil treatment or forage treatment. Further, the compound of the general formula (I) has no toxicity to man and beast, and seafoods, and has no odor, and therefore can be used in safety.

Then, the process of producing the compound of the general formula (I) of the present invention is specifically illustrated. The production process is shown by the following reaction formula:



wherein R,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$  have the same definition as previously described.

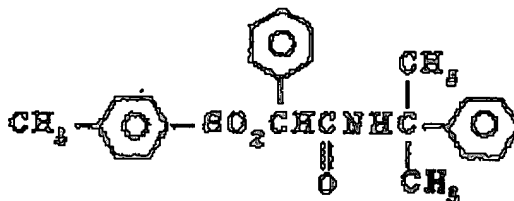
In order to produce the compound of the present invention, an amine derivative represented by the general formula (III) is firstly dissolved in an appropriate solvent such as, for example, benzene, toluene, xylene, chlorobenzene, dioxane, tetrahydrofuran, methylene dichloride, acetone, methyl alcohol or the like, the equivalent of an arylsulfonylaliphatic acid represented by the general formula (II) or its reactive derivative is added thereto as it is or being dissolved in the above-mentioned organic solvent, and the reaction solution is

reacted at room temperature, or if necessary, while cooling or heating. The reaction time is preferably 1 to 5 hours. The reactive derivative of the arylsulfonylaliphatic acid includes an acid anhydride, an acid chloride, an acid bromide, carboxylic acid esters, and these can be easily obtained from these arylsulfonylaliphatic acids applying known methods. Further, when the amine derivative of the general formula (III) is reacted with the arylsulfonylaliphatic acid of the general formula (II) or its reactive derivative, an appropriate reaction aid, for example, thionyl chloride, phosphorous trichloride, phosphorous pentachloride, phosphorous oxychloride, dicyclohexyl carbodiimide, triethylamine, pyridine, N-methylmorpholine, N,N-diethylaniline, sodium hydroxide, sodium methylate, sodium carbonate, potassium carbonate or the like can be used. It is preferable that these reaction aids are suitably selected depending on the kind of the arylsulfonylaliphatic acid or its reactive derivative to be used.

After the reaction, the reaction aid is removed by filtering the reaction product or rinsing it, and the arylsulfonylaliphatic acid amide derivative represented by the general formula (I) is obtained in high purity and high yield by removing the organic solvent used. These compounds can be further purified by recrystallization with acetone, methyl alcohol, benzene, toluene, chloroform and the like.

Then, Examples will be shown, but the present invention is not limited only to the methods disclosed in the following Examples.

#### Example 1

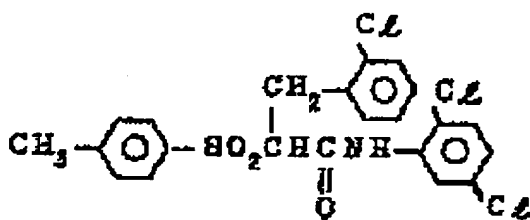


#### Production of (Compound No. 4)

Into a four-necked flask with a flat bottom, 1.55 g (10 mmol) of  $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzylamine and 1.22 g (10 mmol) of dimethylaniline were charged, and 20 ml of benzene was added thereto. A solution in which 3.08 g (10 mmol) of 2-(4-methylphenylsulfonyl)phenylacetic acid chloride was dissolved in 5 ml of benzene was added dropwise over 10 minutes while keeping the inner temperature at 5 to 10°C by an ice water bath and stirring, and the reaction



solution was refluxed by heating for 30 minutes. Then, the reaction solution was cooled to room temperature, 30 ml of benzene and 50 ml of water were added to be stirred, and the reaction solution was charged by transfer in a dropping funnel. The reaction solution was separated by liquid-liquid, the benzene layer from which water layer was removed was rinsed with a 5% hydrochloric acid aqueous solution, a 5% sodium carbonate aqueous solution and water in order, 2 g of mirabilite was added, and the mixture was shrunk, dried and filtered. The benzene of the filtrate was distilled off to obtain 3.9 g (yield: 96%) of a white crystal of N-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-(4-methylphenylsulfonyl)phenylacetamide which indicated a melting point of 142.5 to 144.5°C.  
Example 2



Production of (Compound No. 7)

Into a four-necked flask with a flat bottom, 1.62 g (10 mmol) of 2,5-dichloroaniline and 1.1 g (10.9 mmol) of triethylamine are charged, and 20 ml of ethyl acetate is added. A solution in which 3.57 g (10 mmol) of 2-(4-methylphenylsulfonyl)-3-(2-chlorophenyl)propionic acid chloride is dissolved in 5 ml of ethyl acetate was added dropwise over 10 minutes while keeping the inner temperature at 5 to 10°C by an ice water bath and stirring, and the reaction solution is heated at 80°C for 30 minutes. Then, the reaction solution is cooled to room temperature, 50 ml of water and 50 ml of ethyl acetate are added to be stirred, and the reaction solution is charged by transfer in a dropping funnel. The reaction solution is separated by liquid-liquid, and the water layer is removed. The ethyl acetate layer is rinsed with a 5% hydrochloric acid aqueous solution, a 5% sodium carbonate aqueous solution and water in order, 4 g of mirabilite is added, and the mixture is shrunk, dried and filtered. The ethyl acetate of the filtrate is distilled off to obtain 4.7 g (yield: 97%) of a white crystal of N-(2,5-dichlorophenyl)-2-(4-methylphenylsulfonyl)-3-(2-chlorophenyl)propionamide which indicated a melting point of 171 to 172.5°C.

The compound examples produced by the process of

the present invention will be shown in Table 1.

Table 1

Elemental analysis value  
(upper stage: calculated value, lower stage: measured value)

Compound No.	Structural formula	Melting point (°C)	C %	H %	Cl %	N %	O %	S %	F %
1		114 to 145	63.07 63.05	4.54 4.58	8.87 8.85	3.50 3.51	12.00 11.97	8.02 8.04	
2		143 to 144.5	63.07 63.08	4.54 4.52	8.87 8.88	3.50 3.52	12.00 11.99	8.02 8.01	
3		143 to 144	63.84 63.86	4.87 4.86	8.57 8.54	3.38 3.39	11.60 11.58	7.75 7.77	
4		142.5 to 144.5	70.73 70.72	6.18 6.16		3.44 3.47	11.78 11.77	7.87 7.88	
5		147 to 149.5	58.93 58.95	4.27 4.24	15.82 15.83	3.12 3.14	10.71 10.70	7.15 7.13	


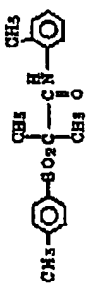
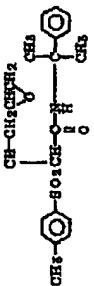
Elemental analysis value  
(upper stage: calculated value, lower stage: measured value)

Compound No.	Structural formula	Melting point (°C)	C %	H %	Cl %	N %	O %	S %	F %
6		157 to 157.5	58.93 58.91	4.27 4.28	15.82 15.84	3.12 3.13	10.71 10.70	7.51 7.14	
7		171 to 172.5	54.73 54.76	3.76 3.74	22.03 22.01	29.0 2.92	9.94 9.89	6.64 6.68	
8		155.5 to 157	59.74 59.75	4.58 4.59	15.34 15.31	3.03 3.01	10.38 10.42	6.93 6.92	
9		140.5 to 142.5	57.32 57.34	3.97 3.99	7.36 7.33	2.91 2.90	9.96 9.95	6.65 6.64	11.83 11.85
10		145 to 146.5	65.85 65.88	5.75 5.73	7.78 7.77	3.07 3.08	10.53 10.53	7.03 7.01	

Elemental analysis value  
(upper stage: calculated value, lower stage: measured value)

Compound No.	Structural formula	Melting point (°C)	C %	H %	Cl %	N %	O %	S %	F %
11		115 to 116.5	53.66 53.68	6.11 6.12		4.47 4.43	25.53 25.52	10.23 10.25	
12		74 to 77	56.28 56.26	6.79 6.78		4.10 4.09	23.43 23.45	9.39 9.42	
13		76 to 77	58.03 58.05	5.16 5.13	10.08 10.07	3.98 3.96	13.64 13.67	9.11 9.12	
14		80 to 82	58.03 58.02	5.16 5.18	10.08 10.06	3.98 3.96	13.64 13.65	9.11 9.13	
15		145 to 146	52.86 52.87	4.44 4.46	18.36 18.34	3.63 3.62	12.43 12.42	83.0 8.29	
16		126 to 126.5	66.06 66.04	6.71 6.74		4.05 4.06	13.89 13.86	9.28 9.30	

Elemental analysis value  
(upper stage: calculated value, lower stage: measured value)

Compound No.	Structural formula	Melting point (°C)	C %	H %	Cl %	N %	O %	S %	F %
17		134 to 135	59.09 59.06	5.51 5.53	9.70 9.72	3.83 3.80	13.12 13.12	8.76 8.77	
18		73 to 74	65.23 65.23	6.39 6.37		4.23 4.26	14.48 14.46	9.67 9.67	
19		114 to 119	65.09 65.08	6.51 6.54		3.61 36.0	16.52 16.54	8.27 8.24	

When the compound of the present invention is practically used as a herbicide, the compound of the present invention may be scattered as it is to the soil of a crop culture medium or a forage or the like, but it is preferable, in order to adequately exhibit the herbicidal action of the compound of the present invention, that the compound of the present invention, an appropriate carrier and auxiliary agents such as a surfactant, a binder, a stabilizer and the like are compounded, and preparation forms such as a wettable powder, an emulsion, an aqueous solution, an oil suspension, a powder, a fine granule, a rough granule, and the like are made to be used.

In the above-mentioned description, either of a solid or a liquid can be used as the carrier so far as it is usually used for a drug for agricultural use, and it is not limited to a specific carrier. Examples of the solid carrier include the powders of a mineral substance (kaolin, bentonite, clay, montmorillonite, talc, diatom earth, mica, vermiculite, gypsum, calcium carbonate, phosphate, white carbon, calcium hydroxide, silica, ammonium sulfate, urea and the like), the powders of a plant substance (soy bean powder, wheat powder, timber powder, tobacco powder, starch, crystalline cellulose and the like), polymer compounds (a petroleum resin, a poly(vinyl chloride), a ketone resin, a dummal gum and the like), alumina, silicate, polysaccharide, highly dispersed silicic acid, waxes and the like. Further, examples of the liquid carrier include water, alcohols (methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, butanol, ethylene glycol, benzyl alcohol and the like), aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, chlorobenzene, cumene, methylnaphthalene and the like), halogenated hydrocarbons (chloroform, carbon tetrachloride, dichloromethane, chloroethylene, trichlorofluoromethane, dichlorodifluoromethane and the like), ethers (ethyl ether, ethylene oxide, dioxane, tetrahydrofuran and the like), ketones (acetone, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, methyl isobutyl ketone and the like), esters (ethyl acetate, butyl acetate, ethyleneglycol acetate, amyl acetate and the like), acid amides (dimethylformamide, dimethylacetamide and the like), nitriles (acetonitrile, propionitrile, acrylonitrile and the like), sulfoxides (dimethyl sulfoxide and the like), alcohol ethers (ethyleneglycol monoethyl ether, propyleneglycol monoethyl ether, and the like), aliphatic or alicyclic hydrocarbons (n-hexane, cyclohexane and the

like), gasoline for industry (petroleum ether, solvent naphtha and the like), and petroleum fractions (paraffines, kerosine, light oil and the like).

Further, in case of the preparation of an emulsion, a wettable powder, a flowable agent and the like, a surfactant (or an emulsifier) is used for purposes of emulsification, dispersing, solubilization, wetting, foaming, lubricating, expanding and the like. The surfactant includes a nonionic surfactant (polyoxyethylenealkyl ether, polyoxyethylenealkyl ester, polyoxyethylenesorbitan alkyl ester, sorbitan alkyl ester and the like), an anionic surfactant (alkylbenzene sulfonate, alkyl sulfosuccinate, alkyl sulfate, polyoxyethylenealkyl sulfate, aryl sulfonate and the like), a cationic surfactant [alkylamines (laurylamine, stearyltrimethylammonium chloride, alkyltrimethylbenzylammonium chloride and the like), polyoxyethylenealkylamines], a zwitter ion type surfactant [carboxylic acid (betaine type), a salt of sulfuric acid ester and the like], but, of course, it is not limited only to these examples. Further, in addition to these, various auxiliary agents such as a poly(vinyl alcohol), carboxymethyl cellulose, gum arabic, a poly(vinyl acetate), gelatin, casein, sodium alginate, tragacanth gum, and the like can be used.

Further, the compound of the present invention can be used in mixture with other herbicides in order to the improvement of herbicidal effect or expect synergetic herbicidal effect. Such examples include phenoxy-based herbicides (2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 2-methyl-4-chlorophenoxybutyric acid, and esters, thioesters and salts thereof, n-butyl 2-[4-(5-trifluoromethyl-2-pyridyloxy)phenoxypropionate]), diphenylether-based herbicides (2,4-dichlorophenyl-4'-nitrophenyl ether, 2,4,6-trichlorophenyl-4'-nitrophenyl ether, 2-chloro-4-trifluoromethyl-3'-ethoxy-4'-nitrophenyl ether, 2,4-dichlorophenyl-4'-nitro-3'-methoxyphenyl ether, 2,4-dichlorophenyl-3'-methoxycarbonyl-4'-nitrophenyl ether, and the like), triazine-based herbicides (2-chloro-4,6-bisethylamino-1,3,5-triazine, 2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine, 2-methylthio-4,6-bisethylamino-1,3,5-triazine, 2-methylthio-4,6-bisisopropylamino-1,3,5-triazine, and the like), urea-based herbicides (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea, 3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea, 1-(2,2-dimethylbenzyl)-3-p-tolylurea), carbamate-based herbicides (isopropyl-N-(5-chlorophenyl) carbamate, methyl-N-(3,4-



dichlorophenyl)carbamate), thiolcarbamate-based herbicides {s-(4-chlorobenzyl)-N,N-diethylthiolcarbamate, 8-ethyl-N,N-hexamethylenethiolcarbamate}, acid anilide-based herbicides (3,4-dichloropropionanilide, N-methoxymethyl-2,6-diethyl- $\alpha$ -chloroacetanilide, 2-chloro-2',6'-diethyl-N-butoxymethyl)-acetanilide, 2-chloro-2,6-diethyl-N-(propoxyethyl)-acetanilide, N-chloroacetyl-N-(2,6-diethylphenyl)glycine ethyl ester, uracil-based herbicides (5-bromo-3-sec-butyl-6-methyluracil, 3-cyclohexyl-5,6-trimethyleneuracil, and the like), pyridinium-based herbicides (1,1'-dimethyl-4,4'-bispyridinium chloride and the like), phosphorous-based herbicides {N-(phosphonomethyl)glycine, o-ethyl-o-(2-nitro-5-methylphenyl-N-sec-butylphosphoroamidothioate, s-(2-methyl-1-piperidylcarbonylmethyl)-o,o-di-n-propyldithiophosphate, s'-(2-methyl-1-piperidylcarbonylmethyl)-o,o-diphenyldithiophosphate, ammonium-(3-amino-carboxypropyl)-methylphosphinate, 2-amino-4-methylphosphinobutylalanylalanine), toluidine-based herbicides ( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine and the like), and additionally, 5-tert-butyl-3-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazoline-2-on, 3-isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazine-(4)-3H-on-2,2-dioxide,  $\alpha$ -( $\beta$ -naphthoxy)-propionanilide, 4-(2,4-dichlorobenzoyl)-1,3-dimethylpyrazol-5-yl-p-toluenesulfonate, methyl 2-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonylamino-sulfonylmethyl]benzoate and the like, but are not limited only to these.

Further, the compound of the present invention can be used in mixture with an insecticide, a nematocide, a bactericide, insect-fungicide for being applied to water surface, insect-fungicide for being applied to soil, a plant growth-controlling agent or a fertilizer and the like.

The amount of the compound represented by the general formula (I) of the present invention used varies in accordance with the kind of specified compounds which should be used, the kind of weeds which should be removed, and the like, but in general, a range of 0.02 kg to 2 kg per 10 ares is preferable.

Then, Examples of the herbicide of the present invention are shown, but the compounding proportion and kinds of the effective component, carrier and auxiliary agent are not limited only to Examples below. Further, all of parts in Examples indicate parts by weight.

#### Example 3 Wettable powder

30 Parts of Compound No. 1, 2 parts of calcium

lignin sulfonate, 3 parts of sodium dodecylbenzene sulfonate and 65 parts of diatom earth were adequately pulverized and mixed to obtain a wettable powder.

Example 4 Granule

7 Parts of Compound No. 6, 2 parts of white carbon, 5 parts of calcium lignin sulfonate and 88 parts of clay were adequately kneaded, granulated and dried to obtain a granule.

Example 5 Granule

60 Parts of clay, 3.5 parts of bentonite and 3 parts of calcium lignin sulfonate were pulverized and mixed, water was added, and then the mixture was kneaded, granulated and dried to prepare a granule containing no active component. 95 Parts of the granule was impregnated with 5 parts of Compound No. 10 to obtain a granule.

Example 6 Granule

96 Parts of bentonite which was sieved at 300 to 850  $\mu$ m was impregnated with 4 parts of Compound No. 13 to obtain a granule.

Example 7 Powder

3 Parts of Compound No. 6, 36 parts of clay, 60 parts of talc and 1 part of isopropylphosphate were added, and the mixture was pulverized and mixed by an atomizer having a rotational number of 12000 rpm to obtain a powder.

Example 8 Emulsion

30 Parts of Compound No. 14, 60 parts of xylene and 1 part of Solball SM100 (a mixture of a nonionic surfactant and an anionic surfactant: a commercial product manufactured by TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) were mixed and dissolved to obtain an emulsion.

(3) Effect of the Invention

Then, the herbicidal effect of the compound of the present invention will be shown by Test example.

Test example 1 Weed-killing test by treatment of flooding soil

Paddy soil was packed in a porcelain pot with 1/15500 are, the seeds of *Echinochloa crus-galli*, *Scirpus juncoides*, *Cyperus difformis*, *Monochoria vaginalis* and *Rotala indica* were uniformly sowed on the surface portion, water was flooded at a height of 2 cm, then 2 of paddy rice seedlings (species: NIHONBARE) of the second folium period were transplanted. After one day has passed, a fixed amount of the diluted solution of the wettable powder which was obtained according to Example 3 was uniformly added dropwise on water surface to be treated. Then, the pot was stored in a green room and

water was appropriately sprinkled. After 20 days of the treatment of a drug solution, the herbicidal effect and the chemical hazard extent of paddy rice were investigated by the following criteria. The present Test example was carried out at one dose and 3 pots, and the average value was determined. The result is shown in Table 2.

Herbicidal effect

5: Herbicidal rate of 95% or more to perfect withering

4: Herbicidal rate of 80% or more to less than 95%

3: Herbicidal rate of 50% or more to less than 80%

2: Herbicidal rate of 30% or more to less than 50%

1: Herbicidal rate of 10% or more to less than 30%

0: Herbicidal rate of less than 10%

Chemical hazard extent

-: No harm

±: Slightly harmed (leaf edge is withered)

□: Medium harmed (leaf is withered)

++: Strongly harmed (suppression of growth)

+++: Remarkably harmed (death by withering)

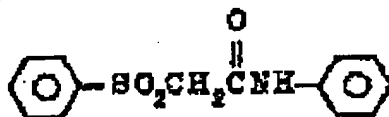
Table 2

Compound No.	Dose of effective component g/α	Chemical hazard of paddy rice	Echinochloa crus-galli	Herbicidal effect			
				Cyperus difformis	Scirpus juncoides	Monochoria vaginalis	Rotala indica
1	50 25	-	5 4	5 5	4 3	5 5	4 3
3	50 25	-	5 3	4 4	3 2	5 4	5 4
4	50 25	-	5 3	5 5	3 2	3 3	5 4
7	50 25	-	3 3	4 4	3 2	5 3	5 3
10	50 25	-	4 2	4 3	3 3	5 2	3 2
11	50 25	-	5 3	4 3	3 2	3 3	5 4
13	50 25	-	3 2	5 4	4 2	4 3	5 4
16	50 25	-	4 2	5 5	3 1	4 3	4 3
19	50 25 50	- - -	3 2 0	5 4 3	4 3 1	4 3 1	4 3 1
Comparative							

Compound No.	Dose of effective component g/α	Chemical hazard of paddy rice	Echinochloa crus-galli	Herbicidal effect					Rotala indica
				Cyperus difformis	Scirpus juncoides	Monochoria vaginalis			
drug A	25		0	2	0	0	0	0	
Comparative drug B	50 25	-	2 0	2 1	0 0	2 0	3 1		
Comparative drug C	50 25	-	1 0	2 2	0 0	1 0	2 1		
Comparative drug D	50 25	-	2 0	2 0	1 0	3 2	3 2		
Comparative drug E	50 25	-	1 0	2 1	2 0	2 1	2 1		
Comparative drug F	50 25	-	0 0	3 2	1 0	1 0	2 0		
Comparative drug G	50 25	-	1 0	2 1	0 0	1 0	1 0		
Comparative drug H	50 25	-	2 1	2 2	1 0	3 1	3 2		
Comparative drug I	50 25	-	2 1	3 2	1 0	3 2	3 2		
Comparative drug J	50 25	-	1 0	2 1	0 0	2 1	2 1		

Compound No.	Dose of effective component g/α	Chemical hazard of paddy rice	Herbicidal effect				
			Echinochloa crus-galli	Cyperus difformis	Scirpus juncoides	Monochooria vaginalis	Rotala indica
Comparative drug K	50 25	-	2 0	3 2	0 0	2 1	2 1
Comparative drug L	50 25	-	1 0	2 1	0 0	2 1	2 1
Comparative drug M	50 25	-	1 0	2 1	0 0	2 1	3 2
Non-treated region	- -		0 0	0 0	0 0	0 0	0 0

Comparative drugs have the following chemical structure, and the preparation was carried out in like manner as the compound of the present invention to be applied to the test.  
Comparative drug A



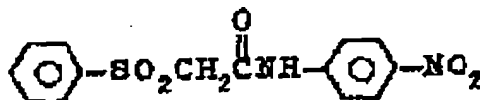
(Compound described in "Chem. Abstr." Vol. 82, page 16435c)

Comparative drug B



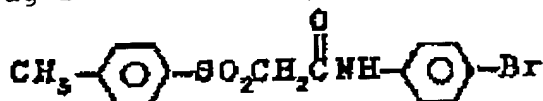
(the same as above)

Comparative drug C



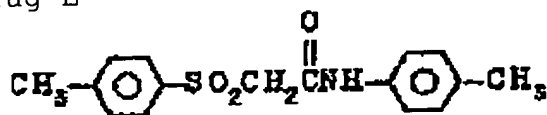
(the same as above)

Comparative drug D



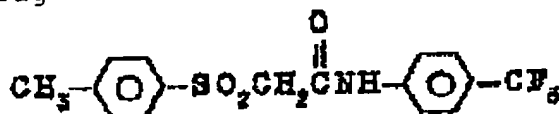
(Compound described in "Chem. Abstr." Vol. 71, page 79026f)

Comparative drug E



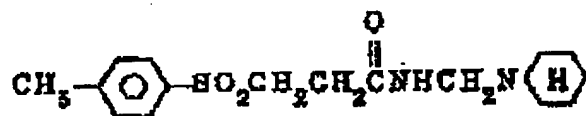
(the same as above)

Comparative drug F



(the same as above)

Comparative drug G



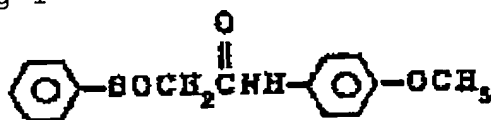
(Compound described in "Chem. Abstr." Vol. 88, page 120723b)

Comparative drug H



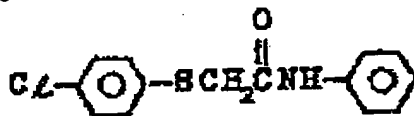
(Compound described in "Chem. Abstr." Vol. 68, page 34536y)

Comparative drug I



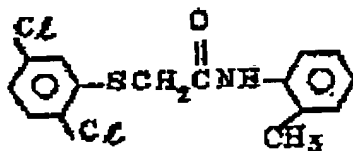
(the same as above)

Comparative drug J



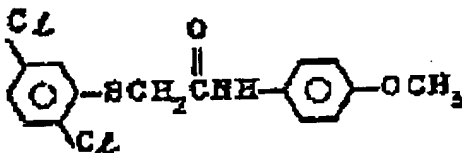
(Compound described in "Chem. Abstr." Vol. 41, pages 3902-3913c)

Comparative drug K



(the same as above)

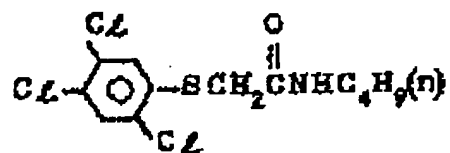
Comparative drug L



(the same as above)

Comparative drug M





(the same as above)

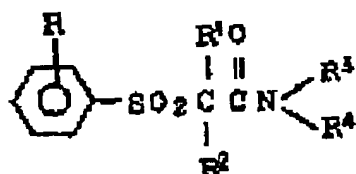
Comparative drug N



(Compound described in "Chem. Abstr." Vol. 71, page 101493j)

#### 7. Content of Amendment

The formula (I) at the column 11<sup>th</sup> of the page 9<sup>th</sup> is amended as follow.



(I)

This Page Blank (uspto)